

University of Groningen

Modification of starch by reaction with ethylene oxide in liquid-solid and gas-solid reactors

Warners, Anne van

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1992

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Warners, A. V. (1992). *Modification of starch by reaction with ethylene oxide in liquid-solid and gas-solid reactors*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING.

HET MODIFICEREN VAN ZETMEEL DOOR REACTIE MET ETHYLEENOXYDE IN VLOEISTOF-VAST EN GAS-VAST REACTOREN.

Hydroxyethylzetmeel met een lage substitutiegraad, een bindmiddel in de papier- en textielindustrie, kan gemaakt worden door chemische reactie van ethyleenoxyde met aardappelzetmeel onder invloed van loog als katalysator. Op industriële schaal vindt de produktie ladingsgewijs plaats in zetmeel-water suspensies, waaraan behalve grondstoffen en katalysator nog natriumsulfaat toegevoegd wordt om verstijfseling (oplossen van de door wateropname al gezwollen zetmeelkorrels) tegen te gaan. Alhoewel algemeen toegepast, kleven aan dit proces toch enkele nadelen, te weten:

1. een lage reactiviteit, omdat in verband met het gevaar voor verstijfseling de toegestane reactortemperatuur en loogdosis gelimiteerd zijn.
2. een selectiviteit die te wensen over laat ten gevolge van nevenreacties van ethyleenoxyde met water en loog.

De lage reactiviteit leidt tot grote reactoren en een lage selectiviteit drijft de grondstofkosten op. Dit commercieel proces zou mogelijkerwijs kunnen worden verbeterd door een overmaat aan ethyleenoxyde toe te passen in een recirculatiesysteem en door optimalisatie van de reactieomstandigheden met behulp van een kinetisch model waarmee de snelheden van de diverse reacties voorspeld kunnen worden als functie van de reactieomstandigheden.

Een potentieel attractief alternatief proces is een droge uitvoeringswijze, waarbij gasvormig ethyleenoxyde reageert met voorgeloozd zetmeelpoeder, zonder water als suspensievloeistof. Wel dient de zetmeelkorrel intern water te bevatten. Feitelijk moet het reagens volledig in het zetmeelpolymeer kunnen doordringen om een homogeen product op te leveren. Bij een kurkdroge vaste stof is dit niet *à priori* te verwachten.

Van geen van beide processen zijn voldoende gegevens bekend over de snelheden van de diverse reacties. Van het droge proces zijn alleen patenten bekend. Niet bekend is, of het ergens industrieel wordt toegepast. Onbekend is ook, onder welke omstandigheden de reactie in de hele zetmeelkorrel plaatsvindt zodat een homogeen product ontstaat. Deze gegevens zijn nodig om optimale procescondities te kunnen kiezen.

Het doel van dit onderzoek was, de procesomstandigheden van beide uitvoeringswijzen te optimaliseren met behulp van experimenteel te bepalen reactiekinetische modellen, om tenslotte de kosten van beide processen te kunnen vergelijken.

Hoofdstuk 2 geeft een twee-fasenmodel voor het batchgewijze suspensieproces. Bij 30°C en een vaste zetmeel- en sulfaatconcentratie wordt de hoeveelheid loog gevarieerd, om de reactiesnelheidsconstanten te bepalen. De snelheid van de hydroxyethyleringsreactie blijkt recht evenredig met de concentraties van zowel ethyleenoxyde als het zetmeelanion. Sulfaat blijkt invloed te hebben op de snelheid van de reactie tussen ethyleenoxyde en water. De onverwacht optredende, niet eerder onderzochte reactie van ethyleenoxyde met sulfaat is ook qua reactiesnelheid evenredig met de concentratie van ethyleenoxyde, maar ook afhankelijk van de loogconcentratie.

Het kinetiekonderzoek van de suspensiereactie wordt uitgebreid naar meer temperaturen en hogere concentraties aan ethyleenoxyde, zetmeel en bijproduct (ethyleen)glycol in hoofdstuk 3. De temperatuurafhankelijkheid van hoofd- en nevenreacties blijkt onderling niet veel te verschillen. De belangrijkste nevenreactie, die van ethyleenoxyde met water en loog tot glycol, verloopt in de zetmeelkorrels langzamer dan in de vloeistof daarbuiten. Ook de volgreactie van ethyleenoxyde met glycol is onderzocht; hierbij is een oplosmiddeleffect gevonden.

Hoofdstuk 4 beschrijft wat bij een bepaalde concentratie van ethyleenoxyde in het gas de bijbehorende evenwichtsconcentratie in halfdroog zetmeelpoeder is. Voorts wordt beschreven, hoe snel ethyleenoxyde in halfdroog zetmeelpoeder trekt (diffundeert) en hoe snel het daar reageert bij diverse temperaturen en vochtgehaltes. De totale reactiesnelheid in de korrels is lager dan die in gesuspenderde korrels; het verband tussen reactiesnelheid en watergehalte wordt met een machtwet gemodelleerd. Met behulp van diffusiegegevens is berekend, dat de reactie in de hele korrel overal even snel kan verlopen, als die een vochtgehalte heeft van tenminste 15 gewichtsprocent. De hoeveelheid geabsorbeerd ethyleenoxyde als functie van de tijd blijkt in de regel niet met de wet van Fick verklaard te kunnen worden. Een beschrijving met het zgn. "geval 2" diffusiemodel blijkt dan evenwel nauwkeurig de experimentele resultaten te kunnen voorspellen. Dit duidt erop dat de beweeglijkheid van

polymeerketens in die gevallen snelheidsbepalend is voor de diffusie van ethyleenoxyde in de zetmeelkorrel.

Omdat de combinatie van "geval 2" diffusie met chemische reactie in de literatuur nog niet eerder is beschreven, wordt in hoofdstuk 5 een (numerieke) oplossing gepresenteerd. De hiermee berekende effectiviteitsfactor als functie van de tijd en de Thiele modulus maakt het mogelijk, condities voor een uniforme substitutiegraadverdeling over de korreldiameter te bepalen.

De kennis verzameld in de voorafgaande hoofdstukken wordt in hoofdstuk 6 gebruikt voor het berekenen van de processtromen en de vereiste grootte van de reactoren voor zowel het suspensie- als het droge proces. De roterende trommelreactor in het droge proces is door de lage vulgraad iets groter dan de roerreactoren-in-serie voor het suspensieproces. Maar het rendement met betrekking tot ethyleenoxyde is beter in het droge proces. Wanneer tenslotte de prijzen van grondstoffen, reactorvolume en overige apparatuur ingevuld worden, dan blijken de proceskosten van de droge route zo'n 45 % lager te zijn dan die van de het suspensieproces. Deze studie toont derhalve aan, dat het aanbeveling verdient om bij het ontwerpen van nieuwe productielijnen voor de bereiding van gehydroxyethyleerd zetmeel de in dit proefschrift voorgestelde droge route nadrukkelijk mede in beschouwing te nemen.